



УДК 541.64:539.2:537.212

© 2007

Г. Є. Глієва, В. О. Віленський, член-кореспондент НАН України
Ю. Ю. Керча, Л. А. Гончаренко

Порівняльне дослідження впливу складу та фізичних полів на структуру і теплофізичні властивості уретановмісних полімерних композитів

The comparative study the influence of the content and constant magnetic and electrical fields upon the structure and thermophysical properties of composites of incompatible polymers is fulfilled. Peculiarities of the action of the given factors upon the modification of a polymer system of cellulose acetate butyrate and segmented polyurethane are shown.

На сучасному етапі створення полімерних композитів характеризується, зокрема, такими актуальними напрямами: це застосування біополімерів та їх похідних для створення функціоналізованих систем, застосування постійних фізичних полів з метою заміни хімічних методів синтезу полімерів фізичними чинниками тощо. Попередніми нашими дослідженнями [1–3] було встановлено можливості формування кополімерів реакцією поліприєднання між гідроксильними групами похідних целюлози та дізоціанатними угрупованнями олігоуретанів. Також циклом робіт [4–7] з вивчення впливу постійного магнітного поля (ПМП) і постійного електричного поля (ПЕП) на поліуретан (ПУ), модифікований домішкою ацетобутирату целюлози (АБЦ), було показано, що фізичні поля інгібують процеси мікрофазового розділення в композитах, що сприяє покращенню термічних та термомеханічних властивостей вихідних полімерів та їх сумішей, а також надає матеріалам нових властивостей (збільшення електричної провідності та діелектричної проникності).

Метою даної роботи є встановлення умов створення композитів, у яких матрицею є модифікований полісахарид (АБЦ), а модифікувальною домішкою — сегментований поліуретан. Методики підготовки вихідних складових, отримання сумішей та дії на них фізичних полів, а також рентгенографічний і калориметричний методи дослідження докладно описано в роботі [8]. У даній роботі розглядалися два випадки композитного складу — АБЦ + 0,5% ПУ, за умов початку розвитку процесів мікрофазового розділення, та АБЦ + 25% ПУ, коли відбувається повне відокремлення фаз несумісних полімерів.

Результати дослідження та їх обговорення. З наведених на рис. 1 схем видно, що досліджені полімери мають різну хімічну будову, а в роботі [9] також показано, що вони

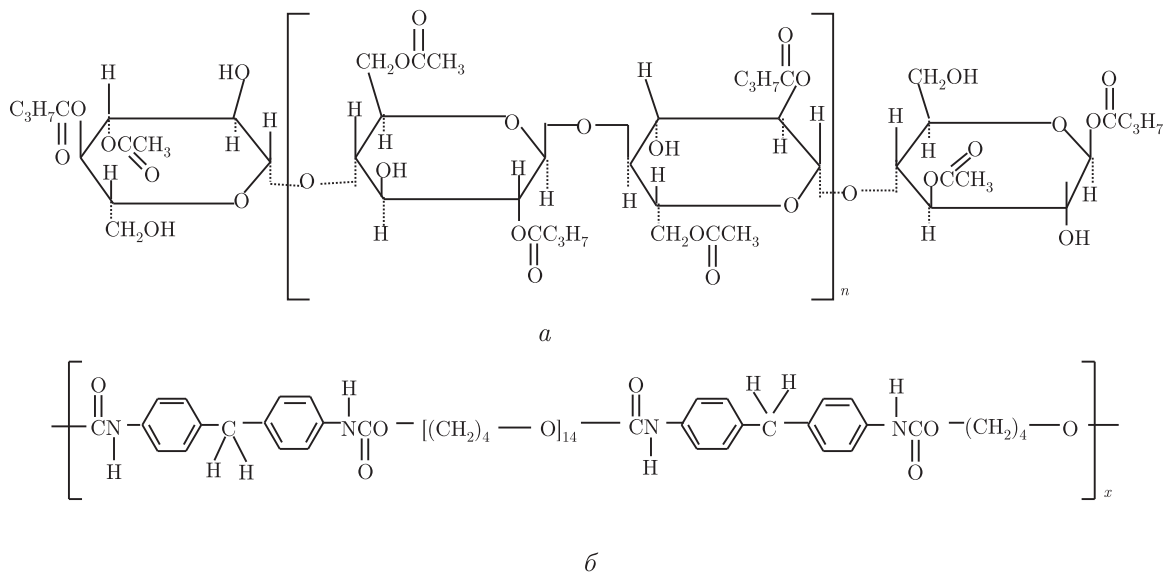


Рис. 1. Схеми повторюваних ланок полімерів — ацетобутирату целюлози (а) і сегментованого поліуретану (б)

значно відрізняються полярністю (P_H) ($P_H = 0,55$ для повторюваної ланки АБЦ, $P_H = 0,36$ для ПУ) і рівноважною термодинамічною гнучкістю макроланцюгів. Тому очікувалося, що магнітне й електричне поля будуть по-різному впливати на пакування їх макромолекул, яке, в свою чергу, характеризує ступінь переходу від топологічної структури до кристалічної. З порівняння дифрактограм рентгенівських променів на зразках вихідних полімерів АБЦ (рис. 2, а) та ПУ (рис. 2, б) видно, що щільність пакування в топологічній структурі поліуретану чутливіша до впливу постійних фізичних полів, ніж гетерофазова структура АБЦ. Вплив ПМП як засобу орієнтування диполів не відбився на кристалічній складовій полімеру, тобто щільність пакування не змінилася; про це свідчить сталість як кутових положень основних рефлексів (пор. криві 1, 2, рис. 2, а) полімеру, так і інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання макромолекулами АБЦ. Натомість дія ПЕП, виявом якої є об'ємна поляризація діелектрика, торкнулася усіх складових його структури. На кривій 3 рис. 2, а видно, що розсіювальна здатність полімеру зменшилась, змінилися кутові положення рефлексів та їх інтенсивність. Величини міжплощинних відстаней (d , нм) рефлексів при $2\Theta = 6,4^\circ$ та $2\Theta = 25,7^\circ$ вихідного АБЦ та підданого дії фізичних полів розраховані за рівнянням Вульфа-Брегга [10]:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (1)$$

де Θ — кут відбивання рентгенівських променів певною кристалітною площиною; λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, в даному разі $\lambda_{Cu\alpha} = 0,154$ нм, n — порядок відбивання (табл. 1). Ці зміни дають підстави стверджувати, що об'ємна поляризація макроланцюгів модифікованого полісахариду супроводжується просторовими переміщеннями його кристалітних площин як у кристалічній складовій, так і в міжкристалітних (аморфних) областях.

Вірогідно було, що селективна дія фізичних полів на ПУ та АБЦ позначиться на структурі їх композитів, що дійсно підтверджується дифрактограмами на рис. 2 (в, г). Дифракційні криві сумішей мають суттєво більшу інтенсивність розсіювання порівняно з вихідним

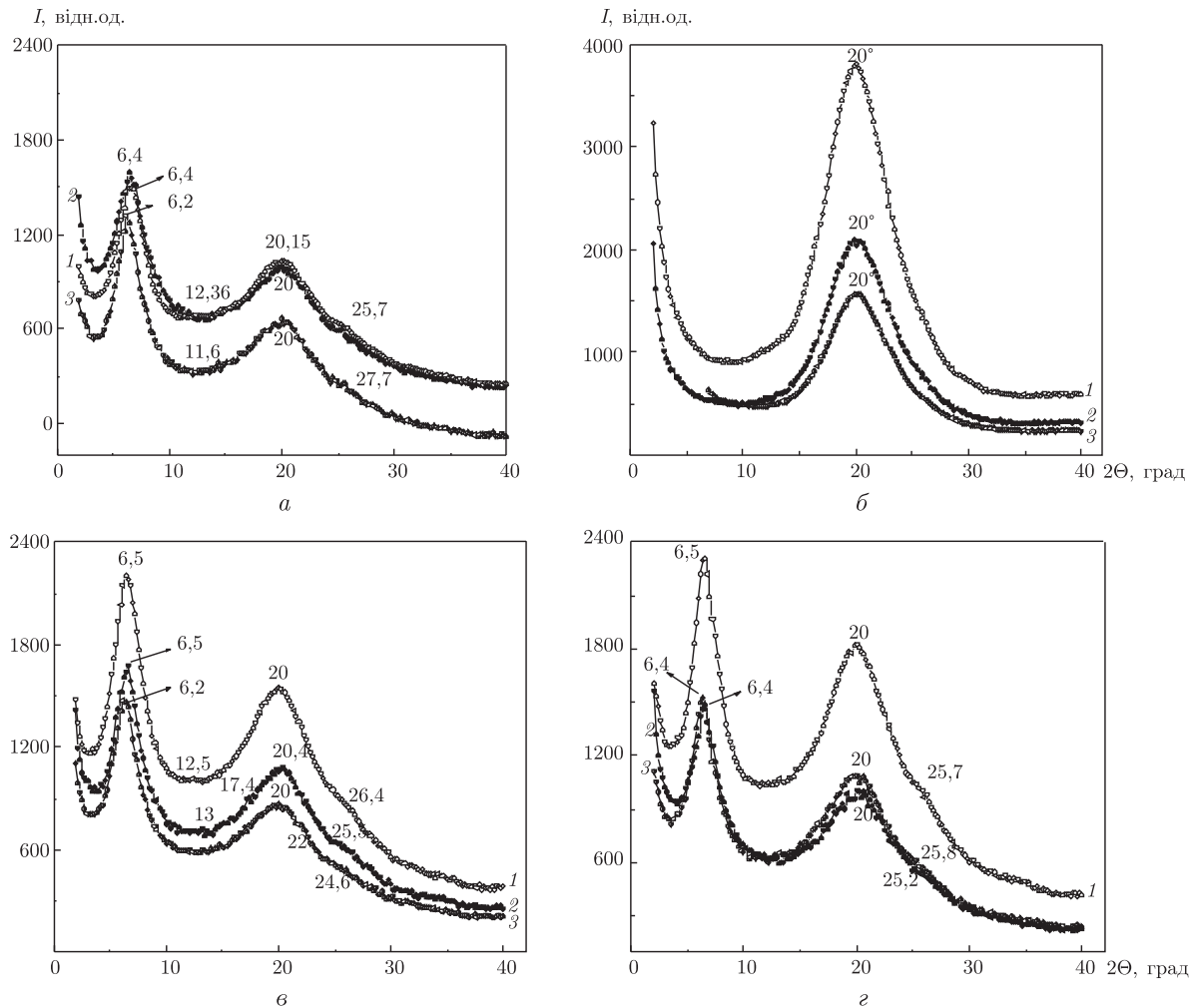


Рис. 2. Дифрактограми зразків АБЦ (а), ПУ (б) та композитів АБЦ + 0,5% ПУ (в), АБЦ + 25% ПУ (г): 1 – вихідні; 2 – піддані впливу ПМП; 3 – піддані впливу ПЕП

зразком АБЦ; рефлекс при $2\theta = 6,4^\circ$ стабільно зсувається у бік більших кутів розсіювання, а частина рефлексів, наприклад при $2\theta \sim 12,45^\circ$; $2\theta \sim 20^\circ$; $2\theta \sim 26,4^\circ$, виявляють залежність кутового положення від складу композита. Міжплощинні відстані кристалітів АБЦ зменшуються під дією малих домішок ПУ, і це триває до початку мікрофазового розділення складових суміші. Цей результат можна пояснити пластифікувальним впливом на АБЦ гнучкої олігоєфірної складової макроланцюгів ПУ; крім того, полярні угруповання ПУ

Таблиця 1. Вплив складу композицій та дії фізичних полів на величини міжплощинних відстаней кристалічних ґраток та поздовжніх розмірів кристалітів АБЦ

| Зразок | Вихідний | | | Після дії ПМП | | | Після дії ПЕП | | |
|---------------|------------|------------|----------|---------------|------------|----------|---------------|------------|----------|
| | d_1 , нм | d_2 , нм | L , нм | d_1 , нм | d_2 , нм | L , нм | d_1 , нм | d_2 , нм | L , нм |
| АБЦ | 1,380 | 0,346 | 3,0 | 1,380 | 0,353 | 3,2 | 1,423 | 0,323 | 3,8 |
| АБЦ + 0,5% ПУ | 1,358 | 0,337 | 2,9 | 1,358 | 0,349 | 3,6 | 1,423 | 0,361 | 3,5 |
| АБЦ + 25% ПУ | 1,358 | 0,346 | 3,6 | 1,380 | 0,353 | 4,2 | 1,380 | 0,347 | 3,2 |

з акцепторними властивостями (див. рис. 1) здатні взаємодіяти з донорними угрупованнями АБЦ і змінювати розміри міжплощинних відстаней кристалічних ґраток полісахариду. Із викладеного можна зробити висновок, що малі домішки ПУ в АБЦ збільшують щільність пакування макромолекул модифікованого полісахариду в аморфних областях, внаслідок чого зростають розміри кристалітів. Такий результат підтверджує попередні дані [7] про несумісність сумішей АБЦ + ПУ, що починає виявлятися з масової концентрації 5 % полімера-домішки. Проте в композиції АБЦ + 25% ПУ характеристики рефлексів при $2\Theta \sim 20^\circ$ та $2\Theta \sim 26,4^\circ$ показують, що вони виявляють чутливість до щільності матричного полімеру, про що свідчить зміна їх інтенсивності. Зрозуміло, що процес фазового розділення суміші супроводжується видаленням з областей взаємодії частки макромолекул іншої природи і, відповідно, відновленням просторових характеристик кристалічних ґраток АБЦ.

Аналіз дифрактограм композитів, підданих впливу ПМП або ПЕП, дозволяє зробити висновок про те, що вибір складу суміші та природи фізичного поля, в якому відбувається формування структури, чутливої до орієнтаційного чи поляризаційного впливу, є ефективним методом регулювання структури композитів. Водночас наближення композитного складу суміші до області фазового розпаду робить її структуру нездатною до орієнтації під дією ПЕП внаслідок процесів вторинної кристалізації цього полімеру в суміші. Ці висновки узгоджуються з дослідженням впливу перелічених чинників. Результати розрахунків поздовжніх розмірів кристалітів (L , нм) АБЦ, за виразом Шеррера [10]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta} \cos \Theta \quad (2)$$

(тут K — коефіцієнт форми кристаліту (для загального випадку $K = 0,9$); $\lambda = 0,154$ нм — довжина хвилі $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання; β — ширина лінії рефлексу на половині його висоти (рад); $\cos \Theta$ — кутове положення рефлексу мінімальної ширини) див. у табл. 1.

Аналіз даних табл. 1 дозволяє оцінити вплив кожного чинника на процеси вторинної кристалізації АБЦ у композиті. Концентраційна складова показує, що вплив малих кількостей ПУ знаходиться на рівні похибки досліджень. Натомість у процесі фазового розпаду збільшення поверхні контакту шарів складових впливає на ефективність структурної пластифікації аморфної фази АБЦ домішками ПУ, наслідком чого є зростання поздовжніх розмірів кристалітів полімера-матриці. Ситуація істотно змінюється при дії ПМП на диполі полярних угруповань ПУ. Орієнтація їх у середовищі АБЦ сприяє процесам вторинної кристалізації, при цьому L кристалітів зростає. Додатковим підтвердженням є те, що збільшення концентрації полярних груп ПУ в складі композита приводить до подальшого розвитку процесів вторинної кристалізації. Результат дії ПЕП, механізм якої полягає у розвитку об'ємної поляризації макроланцюгів полімерів-складників, протилежний за напрямом. Виявляється, об'ємна поляризація гетероциклів індивідуальної АБЦ є активним чинником розвитку процесів вторинної кристалізації (пор. величину L залежно від природи полів). Суміш макроланцюгів із різною чутливістю до дії ПЕП, можна припустити, спричинює перерозподіл фронту об'ємної поляризації, що інгібує процеси вторинної кристалізації АБЦ, як видно з порівняння дії ПМП і ПЕП на зміну поздовжніх розмірів кристалітів модифікованого полісахариду.

В роботі [4] було встановлено, що під впливом ПМП структура композитів набуває надлишкового об'єму, і пояснювалося це орієнтацією диполів уздовж магнітних силових ліній. Наслідком таких процесів є зростання теплоємності індивідуальних полімерів та їх сумішей; відбуваються також зміни в характеристиках релаксаційних та фазових переходів. У роз-

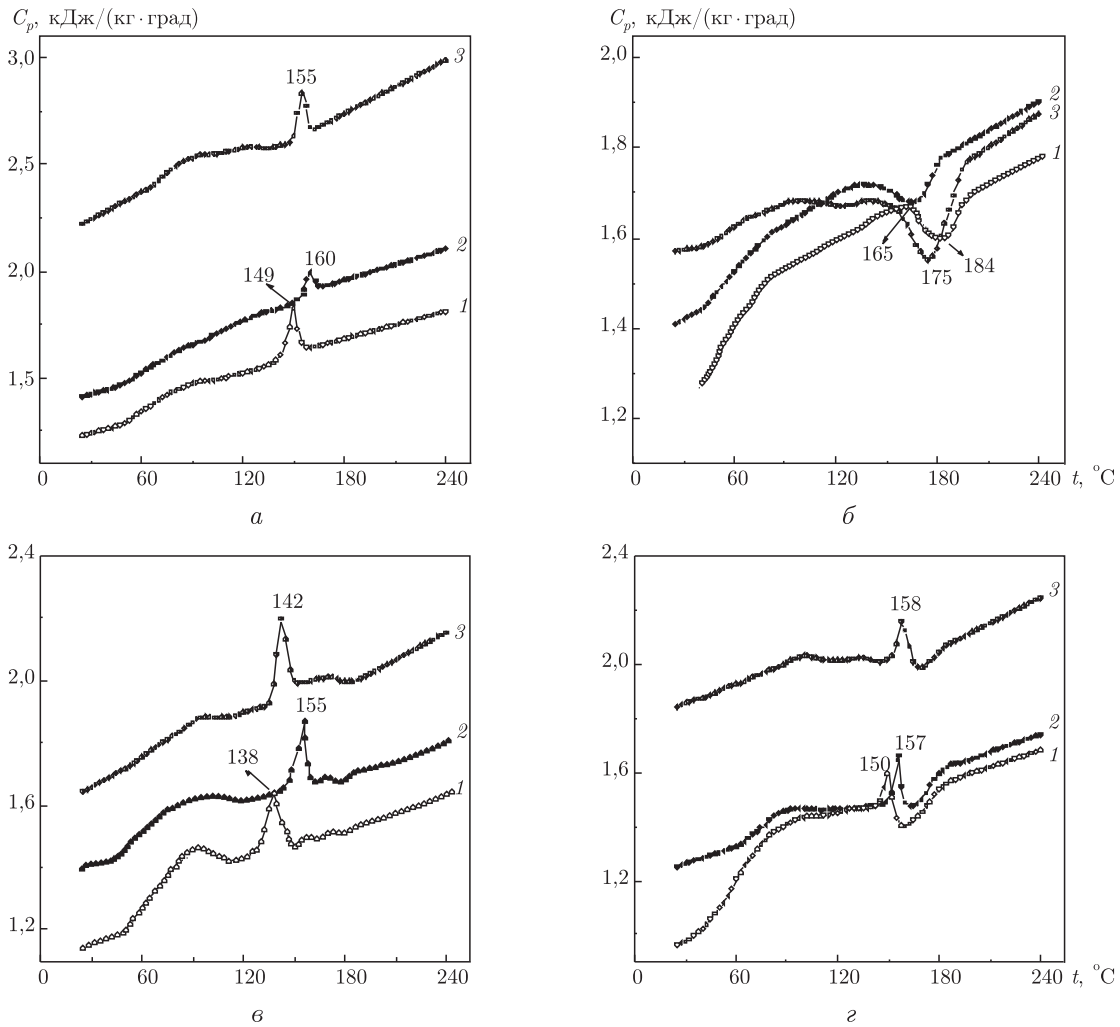


Рис. 3. Температурна залежність питомої теплоємності зразків АБЦ (а), ПУ (б) та композитів АБЦ + 0,5% ПУ (в), АБЦ + 25% ПУ (г):

1 — вихідні; 2 — піддані впливу ПМП; 3 — піддані впливу ПЕП

виток роботи [4] нами проведено порівняльний аналіз впливу фізичних полів на теплоємність (C_p , кДж/(кг·град)) і температурні переходи в полярних полімерах та їх композитах (рис. 3, табл. 2). Різниця в будові ПУ та АБЦ, а також у таких фізичних характеристиках, як полярність та рівноважна гнучкість ланцюгів, обумовили особливості зміни C_p композицій в усьому температурному інтервалі дослідження, а також особливості формування кристалічної фази, тепловий ефект її плавлення і температурну область фазового переходу. Проте головним результатом можна вважати те, що під впливом об'ємної поляризації макроланцюгів АБЦ електричним полем майже удвічі збільшується питома теплоємність полімеру, що добре узгоджується із зменшенням здатності АБЦ розсіювати рентгенівські промені (див. рис. 2, а). У дещо згладженому вигляді такий ефект зберігається і в композитах з малими домішками ПУ (див. рис. 3, в). Розвиток мікрофазового розділення і розпад композиції на фази (рис. 3, г) повертає макроланцюгам АБЦ здатність до обертання під впливом об'ємної поляризації, індукованої ПЕП. Порівняння відповідних значень $t_{пл}$ та

Таблиця 2. Теплофізичні характеристики полімерів і композитів

| Зразок | Вихідний | | | | | | | Після дії ПМП | | | | | | | Після дії ПЕП | | | | | | |
|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------|-------------------------------|------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|-------------------------------|------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|-------------------------------|------------|-----------------------|-------------------------|
| | Релаксаційний перехід | | | Фазовий перехід | | | $t_{\text{тек}},$ °C | Релаксаційний перехід | | | Фазовий перехід | | | $t_{\text{тек}},$ °C | Релаксаційний перехід | | | Фазовий перехід | | | $t_{\text{тек}},$ °C |
| | $t_{\text{п}},$ °C | $t_{\text{к}},$ °C | ΔC_p | $\Delta t_{\text{пл}},$ °C | $\tau,$ хв | $\Delta H,$ кДж/кг | | $t_{\text{п}},$ °C | $t_{\text{к}},$ °C | ΔC_p | $\Delta t_{\text{пл}},$ °C | $\tau,$ хв | $\Delta H,$ кДж/кг | | $t_{\text{п}},$ °C | $t_{\text{к}},$ °C | ΔC_p | $\Delta t_{\text{пл}},$ °C | $\tau,$ хв | $\Delta H,$ кДж/кг | |
| ПУ | 37 | 84 | 0,26 | — | — | — | 112 | 43 | 107 | 0,22 | — | — | — | 113 | 43 | 70 | 0,18 | — | — | — | 126 |
| АБЦ | 46 | 92 | 0,2 | 12 | 6 | 6,4 | 137 | 53 | 127 | 0,31 | 11 | 5,5 | 2,1 | 187 | 65 | 80 | 0,1 | 10 | 0,08 | 5,1 | 163 |
| АБЦ + 0,5%ПУ | 45 | 90 | 0,27 | 23 | 11,5 | 6,7 | 164 | 40 | 90 | 0,19 | 21 | 5,7 | 6,0 | 148 | 50 | 93 | 0,16 | 10 | 0,08 | 8,0 | 163 |
| АБЦ + 25%ПУ | 33 | 82 | 0,39 | 11 | 5,5 | 4,8 | 154 | 60 | 85 | 0,12 | 13 | 6,4 | 3,8 | 158 | 42 | 97 | 0,15 | 13 | 0,10 | 5,2 | 163 |

$\Delta H_{пл}$ свідчить, що збагачення фази АБЦ макромолекулами ПУ на міжфазовій межі сприяє рекристалізації матричного полімеру, наслідком чого є збільшення кристалічної фази та зростання щільності її пакування.

Таким чином, результати порівняльного дослідження композитів на основі несумісних полімерів — АБЦ й ПУ — показують, що комплексне використання різних чинників впливу (варіювання концентрації складових, зміна природи фізичного поля) на структуру і питому теплоємність сумішей є ефективним методом модифікації структури та властивостей полімерних композитів. Малі домішки поліуретану викликають у матриці модифікованого полісахариду структурно-пластифікувальний ефект, наслідком якого є процеси вторинної кристалізації макромолекул у аморфних областях, при цьому збільшується частка кристалічної фази і зростають розміри кристалітів, що спричинює збільшення щільності пакування макроланцюга полімерної матриці. Такі зразки є дуже чутливими до дії фізичних полів.

1. Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Глієва Г. Є. Синтез кополіуретанів на основі похідних целюлози // Доп. НАН України. – 2000. – № 11. – С. 189–192.
2. Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Гончаренко Л. А., Глієва Г. Є. Ініціювання процесу кристалізації етилового ефіру целюлози хімічною модифікацією його макродіізоціанатом // Там само. – 2001. – № 8. – С. 123–126.
3. Віленський В. О., Керча Ю. Ю., Глієва Г. Є. Синтез та дослідження модифікованого аліфатичними макродіізоціанатами ацетобутирату целюлози // Укр. хім. журн. – 2004. – **70**, № 2. – С. 119–124.
4. Віленський В. О., Овсянкіна В. О., Штомпель В. І., Керча Ю. Ю. Дослідження впливу магнітного поля на теплоємність та кристалітну структуру полімерних композитів // Там само. – 2004. – № 4. – С. 126–130.
5. Віленський В. О., Овсянкіна В. О., Штомпель В. І. Рентгенографічне дослідження впливу постійного магнітного поля на структуру композитів на основі уретановмісного полімера // Полімер. журн. – 2004. – **26**, № 1. – С. 26–32.
6. Віленський В. О., Овсянкіна В. О., Штомпель В. І., Керча Ю. Ю. Дослідження впливу постійного електричного поля на процеси структуроутворення в композитах поліестеруретану і АБЦ, отриманих з розчину // Доп. НАН України. – 2004. – № 7. – С. 131–136.
7. Віленський В. О., Овсянкіна В. О., Глієва Г. Є. Вплив розчинника та магнітного поля на структуру і теплофізичні властивості композитів поліуретан-полісахарид // Укр. хім. журн. – 2006. – **72**, № 4. – С. 113–118.
8. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Глиевая Г. Е., Овсянкина В. А. Влияние постоянного магнитного поля на структуру и свойства композитов на основе несовместимых полимеров // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 2005. – **47**, № 12. – С. 2130.
9. Овсянкина В. О., Віленський В. О., Курорев Б. О. Теплофізичні і діелектричні властивості сумішей на основі поліуретану й ацетобутирату целюлози // Фізика конденс. високомолек. систем. – 2004. – № 10. – С. 19–23.
10. Гинье А. Рентгенография кристаллов: Теория и практика. – Москва: Физматгиз, 1961. – С. 604.
11. Виленский В. А., Гончаренко Л. А., Глиевая Г. Е. Синтез и исследование полиуретанов на основе толуилендиизоцианата и различных производных целлюлозы // Пласт. массы. – 2001. – № 8. – С. 30–35.

*Інститут хімії високомолекулярних
сполук НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 30.01.2007